

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-126102

(43)Date of publication of application : 13.06.1986

(51)Int.Cl.

C08C 19/10

C08C 2/04

(21)Application number : 59-246301

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD
FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 22.11.1984

(72)Inventor : SUGIMOTO SADA O
OKUMURA KINICHI
NAKANO MUNETOSHI
YAMAZAKI MASAHIRO
OIE MASAYUKI
FUJINO KATSUHIRO

(54) PRODUCTION OF CYCLIZED POLYISOPRENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled polyisoprene which can give a coating having few pinholes, by solution-polymerizing isoprene in the presence of an organometallic compound, removing unreacted isoprene or/and isoamylene and cyclizing the polyisoprene.

CONSTITUTION: A polyisoprene solution is obtained by polymerizing isoprene monomer in a solvent (e.g., benzene) to a conversion $\geq 99\%$ by using an organometallic compound of the formula RM (wherein R is alkyl, aryl or aralkyl and M is Li, Na, K or Ce) as an initiator for living polymerization and adding a short-stop to the reaction mixture. This solution, as such or after dilution with a solvent, is stripped of the solvent at a pressure of 5W1,500Torr and a temperature of, preferably, 0W100° C until the content of unreacted isoprene or/and isoamylene is decreased to 1pt.wt. or below per 100pts.wt. polyisoprene. After the polyisoprene concentration is adjusted to 1W20%, the solution is reacted with 1W15pts.wt. acid catalyst to obtain a cyclized polyisoprene solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-126102

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月13日

C 08 C 19/10
2/04

7167-4J
6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 環化ポリイソプレンの製造方法

⑯ 特 願 昭59-246301

⑰ 出 願 昭59(1984)11月22日

⑱ 発 明 者 杉 本 貞 夫 川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社技術開発センター内

⑲ 発 明 者 奥 村 欽 一 倉敷市児島塩生字新浜2767の1 日本ゼオン株式会社水島支社内

⑳ 発 明 者 中 野 宗 俊 倉敷市児島塩生字新浜2767の1 日本ゼオン株式会社水島支社内

㉑ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

㉒ 出 願 人 富士通株式会社 川崎市中原区上小田中1015番地

㉓ 代 理 人 弁理士 松永 圭司

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

環化ポリイソプレンの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. イソプレンを有機金属化合物を用いて溶液重合し、得られたポリイソプレンを酸触媒により環化反応させて環化ポリイソプレンを製造するに際し、溶液重合終了後未反応イソプレン又はノ及びイソアミレンを除去し、次いで環化反応を行なうことを特徴とする環化ポリイソプレンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、環化ポリイソプレンの製造方法に関する、さらに詳しくは、ゴム系ホトレジストの原料として好適な環化ポリイソプレンを経済的なプロセスにより、高品質で製造する方法に関する。

従来の技術

ゴム系ホトレジストとして、従来天然ゴムの環化物が知られている。しかし、天然ゴムの環化物

には、ゴミやゲル、また金属イオンなどの不純物が多く、IC用ホトレジストとして使用するには精製する必要がある。

他方、天然ゴムとはほぼ同じ構造をもつポリイソプレンは、ゴミの混入が少なく、品質の一定したものであり、環化ゴムの原料として好適である。しかしながら、ポリイソプレンを原料として環化ポリイソプレンを製造するには、ポリイソプレンの凝縮、溶剤への溶解、環化反応、反応停止、水洗、精製など多くの工程が必要であり、さらにホトレジストの性能を低下させる不純物が凝縮工程で混入し、経済上も、また品質上も問題があった。

かかる問題点を解決する方法として、イソプレンモノマーを有機金属化合物を用いて重合した後、フリーデルクラフツ触媒により環化する方法が開示されている(特開昭58-15504号)。該法は、ポリイソプレンの溶解工程がないため、工程が簡単であるという利点を持つが、次の如き重大な欠陥をもち、すなわち、重合後の未反応イソ

ブレン又はイソブレンに同伴するイソアミレンなどが酸化反応の際に溶剤と反応し、高沸点化合物(以後、高沸点不純物と称する)を形成する。該高沸点不純物は、溶剤よりも高沸点の蒸発物であり、酸化ポリイソブレン溶液から溶剤を蒸発させる際に、溶剤より遅れて蒸発することになる。この為、酸化ポリイソブレンを半導体ウエハーに塗布したときの塗膜上にピンホールが多発するという問題をひき起こす。

発明が解決しようとする問題点

本発明者は、前記欠点を解決すべく鋭意研究の結果、イソブレンの重合後、未反応イソブレン及びイソブレンに同伴するイソアミレンを除去した後、酸化反応を行えば、塗膜としたときのピンホールの発生が少ない酸化ポリイソブレンが安定して製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

問題点を解決するための手段

かくして、本発明によれば、イソブレンを有機金属化合物を用いて溶液重合し、得られたポリイ

ナトリウム、カリウムまたはセシウムを示す)で表わされるもので、その具体例として、*n*-ブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、ナトリウムアントラセン、ナトリウムビフェニル、フェニルイソプロピルカリウム、 α -メチルスチレン4量体カリウムなどが挙げられる。好ましくは*n*-ブチルリチウムである。

イソブレンの重合は、次のようにして行なわれる。まず、充分に脱水された溶剤にイソブレンモノマーを溶解する。モノマー濃度は特に限定されないが、反応液の粘度や攪拌の容易さから、2~25%が好ましく、特に好ましくは3~20%である。触媒量は、触媒失活成分量を考慮して、目標分子量(通常は5万~40万)になるように算出する。また、重合温度は特に制限されないが、経済性や換熱性から室温~100℃が好ましい。この範囲の温度であれば、重合中、温度は特に一定に保つ必要はなく、変化してもよい。重合時間は、モノマーの99%以上が反応するのに十分な時間であることが好ましく、通常10分~5時間

ソブレンを酸触媒により酸化反応させて酸化ポリイソブレンを製造するに際し、溶液重合終了後、未反応イソブレン又はノ及びイソアミレンを除去し、次いで酸化反応を行なうことを特徴とする酸化ポリイソブレンの製造方法が提供される。

イソブレンの重合および酸化反応に用いる溶剤はイソブレンのシス1,4-付加重合体が選択的に得られる公知の溶剤であれば何れでもよく、その具体例として、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン及びこれらの混合物の如き炭化水素溶剤を用いることができる。一般にはイソブレン及びイソアミレンより高沸点のものが好ましく、レジスト溶剤として用いられるベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が好ましい。

イソブレンモノマーを重合する工程において用いる有機金属化合物は、リビング重合開始剤であり、その代表例は一般式RM(Rはアルキル、アリールまたはアラルキル基を示し、Mはリチウム、

である。

重合反応終了後、リビングポリマーのカップリング等の超高分子量化反応を防止するために、一般には重合停止剤を加える。停止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4-tert-ブチルカテコール、2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのフェノール系化合物、*p*,*p'*-ジアミノジフェニルメタン、フェニル- β -ナフチルアミン、ジ-*p*-メトキシジフェニルアミン、ジフェニルエチレンジアミンなどのアミン系化合物、スルフィド系化合物、ホスファイト系化合物、アルコール、ケトンまたは水が用いられるが酸化反応を阻害しないのであればよい。

かかる操作によって得られたポリイソブレンの溶液中には少量の未反応のイソブレンやイソブレンモノマーに不純物として含まれるイソアミレンなどの炭素数5からなる炭化水素が含まれている。

かかる炭化水素を含有したまま環化反応を行なうと、高沸点不純物が副生することになる。本発明では、かかる炭化水素を環化反応前にポリイソブレン100重量部当り1重量部以下、特に0.5重量部以下となるように除去することが好ましい。除去法としては、該ポリイソブレン溶液をそのまま、または更に溶剤を加えたのち、溶剤を蒸発させる方法が要れている。温度は特に限定されないが、経済性から0~100℃が好ましく、また圧力は5~1500 Torrである。炭素数5の炭化水素を蒸発させる際に溶剤の一部も同伴して留出させることが操作上都合がよい。

このようにして残存するイソブレンモノマー等を除去することによって、環化反応を行なうに際し高沸点不純物の生成を抑制することができ、従って、環化ポリイソブレンを主成分とするホトレジスト膜のピンホール発生を大幅に少なくすることができる。

環化反応に際して、前記処理を受けたポリイソブレン溶液中のポリイソブレン濃度を通常、1~

反応温度は特に制約がないが、通常室温~120℃である。反応圧力も特に制約はないが、一般には常圧で実施する。

環化反応は、所定の環化率に達した後、一般には反応系に水を加えてよく攪拌し、酸触媒を水層に移行させることによって停止する。環化率は、IR分析、NMR分析、屈折率及び粘度の環化等によって測定することができる。

反応系を静置させた後、水層と油層を分離する。油層中の酸触媒をより完全に除去する場合は、さらに水を加えて攪拌し、静置後、水層を分離する。その後、油層中の微量の水分をさらに除去する場合は、遠心分離機による分離や蒸留による分離を行ない、環化ポリイソブレン溶液を得る。かかる環化反応によって、高沸点不純物を実質的に含まない環化ポリイソブレンを製造することができる。

本発明により得られた環化ポリイソブレン溶液に、安定剤、増粘剤、感光剤、ハレーション防止剤などを適宜添加し、精密ろ過したのち、ホトレジスト等の用途に供される。

20%に調整する。1%より低いと生産性が悪く、他方20%よりも高いとゲルの発生が著しく、製品の品質を悪くする。その濃度の調整は、イソブレン重合後の未反応イソブレン又はノ及びイソアミレンを蒸発させる際に同伴する溶剤量の調整によって、または新しく加える溶剤量によって行なわれる。

環化反応のための酸触媒としては、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化第二鉄、三フッ化ホウ素エーテル錯体のようなフリーデルクラフツ酸媒、硫酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸のようなスルホン酸化合物、五塩化リン、オキシ塩化リンなどのリン化合物、トリクロロ酢酸などがある。特に好ましいものはスルホン酸化合物である。何れの場合も酸媒の使用量は、ポリイソブレン100重量部に対して1~15重量部である。1重量部より少ないと、反応速度が遅く実用的でない。また15重量部より多いと、ゲルの発生を引き起こし、品質上好ましくない。

発明の効果

かくして本発明によれば、従来の製造方法に比較して、より簡便な工程で安定して高沸点不純物を含まない環化ポリイソブレンを製造できる。従って、この環化ポリイソブレンを用いれば、ピンホールの発生が少ないホトレジストを得ることができる。

実施例

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中の%は特に断わりのない限り、重量基準である。

実施例 1

密度5.6のオートクレーブ内をよく乾燥し、乾燥窒素中で空気を充分置換したのち、乾燥精製したキシレン1500gと乾燥精製したイソブレン(純度99.2%,残りはイソアミレン)200gを仕込み、よく混合したのち、系内の水分を測定したところ、2.1ppmであった。次に、濃度0.3モル/lのn-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液3.9mlを添加して重合を開始した。反応温度は

30℃から85℃の間であった。反応開始60分後、濃度10%の2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエンのキシレン溶液を3g加えて重合を停止した。イソブレンの99%がポリイソブレンに転化していた。なお、ガスクロマトグラフィー分析により、溶液中にポリイソブレンに対して、1.0重量部の未反応イソブレン及び0.8重量部のイソアミレンが存在することが確認された。

次に、未反応モノマーを除去するために、上記反応系内に1400gの乾燥精製キシレンを仕込んだのち、オートクレーブのガス層を冷却器を経由して真空ポンプに接続し、オートクレーブ内を温度80℃、圧力50 Torrとした。未反応イソブレンやイソアミレンとキシレンの混合物100gを留出させたのち、乾燥窒素でオートクレーブ内の圧力を常圧にした。ポリイソブレン溶液中には、イソブレンやイソアミレンは認められなかった。

次に、オートクレーブ内の温度を80℃にしたのち、濃度9%のp-トルエンスルホン酸のキシ

レン溶液を80g添加し、酸化反応を行なった。200分後、蒸留水600mlを添加し、よく攪拌した後、静置し、水層を系外に抜き出した。さらに蒸留水600mlを加え、同様の操作により、水を分離した。このような水洗をさらに繰返したのち、遠心分離機を用いて油層中の水分を抜き取った。その後、油層をオートクレーブ内に戻し、温度80℃、圧力50 Torrの減圧下、キシレン1500gを蒸発させて、酸化ポリイソブレンの溶液を得た。

得られた酸化ポリイソブレンの残存二重結合量を核磁気共鳴スペクトルにより測定したところ、24%であった。また酸化ポリイソブレン溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、高沸点不純物は認められなかった。

次いで、該酸化ポリイソブレン溶液1000gに対し、光酸触媒として2,6-ビス(4'-アジドベンザル)メチルシクロヘキサノン 4g、安定剤として2,2'-メチレンビス(4'-メチル-6-tert-ブチルフェノール) 25gを加えて、

0.22μmのマイクロフィルターを用いて精密ろ過しホトレジスト組成物とした。

これを解法により、厚さ4000Åの酸化シリコン層を有するシリコンウエハに回転塗布し、温度85℃で20分間プリベークし、膜厚1μmのホトレジスト皮膜を形成した。これに、テストパターンを描画したホトマスクを介し、200Wの高圧水銀灯を備えたマスクアライナーを用いて感度の3倍の所定時間露光し、n-ヘプタンを主成分とする現像液に1分間浸漬して現像し、酢酸n-ブチルエステルで1分間リンスした。次いで温度160℃で20分間ポストベーク後、フッ酸/フッ化アンモニウム36%/18%のパッファードフッ酸を用い、エッチング速度550Å/分、温度20℃にて、酸化シリコン膜の6倍時間略く上下にゆすりながらエッチングを行ない、所定時間経過後、超純水の流下状態で5分間洗浄を行ない、クリーン窒素で風乾後、光学顕微鏡を用い、倍率200倍でピンホールを計測した。

その結果、単位面積(1cm²)当りのピンホー

ル数は5回測定の前平均値で3.0個/cm²であった。

比較のため、重合停止後の系内に乾燥精製キシレン1300gを加えたのみで、未反応モノマーの除去のための減圧留出操作を行なわなかった以外は実施例1と同様にして酸化、精製、濃縮して酸化ポリイソブレン溶液を製造し、ホトレジストとし、そのピンホールの発生数を計測した。

その結果、酸化ポリイソブレン溶液中には、イソブレン又はノ及びイソアミレン等とキシレンとの反応による反応生成物が酸化ポリイソブレンの100重量部に対して約2.3重量部も認められた。

また、ピンホールの発生数は、5回の計測の前平均値で149.1個/cm²であった。

本発明の効果をさらに確認するために、上記で得られた本発明例のホトレジストと比較例のホトレジストをそれぞれ用いて未反応モノマーを測定した。

すなわち、前記と同様の操作でホトレジストを1μmの厚さに塗布したウエハ各1枚と、同様にしてプリベークしたウエハ各1枚を作成し、ウエ

ハ上に残存するホトレジスト2mgを掻き取り、キシレンに溶解し、温度80-300℃の範囲でのガスクロマトグラフィを測定した。その結果を第1,2図(比較例)及び第3,4図(本発明例)で示す。

未反応モノマーを除去しない比較例のレジスト中には、ガスクロマトグラフィの留出時間8分~10分のピークで示されるイソブレン又はノ及びイソアミレン等と溶解キシレンとの反応生成物が大量に存在するが(第1図)、プリベーク後は、その大部分が蒸発して消失していることが判る(第2図)。

一方、未反応モノマーを除去して得られた本発明によるホトレジストの場合は、反応生成物量は少なく(第3図)、かつプリベーク後は、蒸発して消失していることが判る(第4図)。

以上のことから、副反応生成物がレジスト皮膜のピンホール発生に大きく影響し、それを除去することでピンホールの発生数を大幅に低下させ得ることが判る。

れたホトレジストのガスクロマトグラフィ(第2図はプリベーク後)であり、第3図及び第4図は実施例1の本発明で得られたホトレジストのガスクロマトグラフィ(第4図はプリベーク後)である。各図の横軸は留出時間(単位:分)である。

特許出願人 日本ゼオン株式会社
富士通株式会社
代理人 弁理士 松永 圭司

実施例 2

未反応モノマーの留出量を減えて、酸化ポリイソブレン中に残留する未反応モノマーの量を低減させた以外は、実施例1と同様にしてピンホール密度を測定した。その結果を、次の表に示す。

表

実験番号	減圧留出量(g)	未反応モノマー量(重量部%)	ピンホール数(個/cm ²)
1	80	0.02	3.0
2	50	0.1	7.3
3	25	0.5	132
4	10	1.0	425

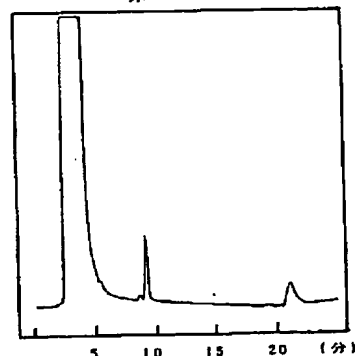
※ 酸化ポリイソブレン100重量部当たりの重量部

この結果から明らかな如く、未反応モノマーの残存量とピンホール数とが関連しており、未反応モノマー量が特に0.5重量部以下であることが望ましい。

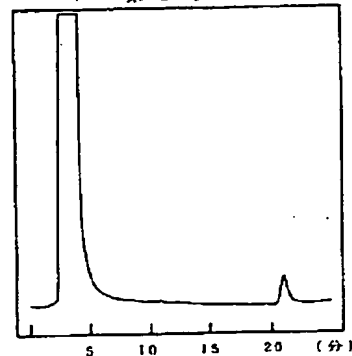
4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、実施例1の比較例で得ら

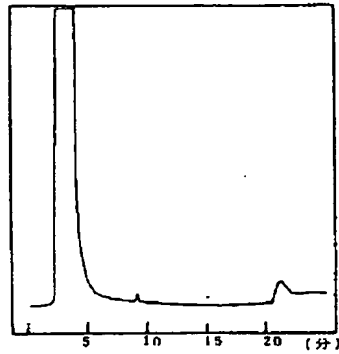
第1図



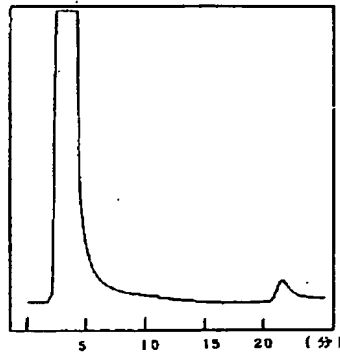
第2図



第 3 図



第 4 図



第 1 頁の続き

⑦発 明 者	山 崎	正 宏	川崎市川崎区夜光 1 丁目 2 番 1 号 日本ゼオン株式会社技 術開発センター内
⑧発 明 者	尾 家	正 行	川崎市川崎区夜光 1 丁目 2 番 1 号 日本ゼオン株式会社技 術開発センター内
⑨発 明 者	藤 野	勝 裕	川崎市中原区上小田中 1015 番地 富士通株式会社内

平成 3.10.30 発行
手続補正書

平成 3 年 7 月 1 7 日

特許庁長官 深 沢 亘 殿

特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載
昭和 5 9 年特許願第 2 4 6 3 0 1 号(特開昭
6 1 - 1 2 6 1 0 2 号, 昭和 6 1 年 6 月 1 3 日
発行 公開特許公報 6 1 - 1 2 6 2 号掲載)につ
いては特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl.	識別 記号	庁内整理番号
C 0 8 C 1 9 / 1 0 2 / 0 4		8 0 1 6 - 4 J 6 9 1 7 - 4 J

1. 事件の表示

昭和 5 9 年特許願 第 2 4 6 3 0 1 号

2. 発明の名称

環化ポリイソブレンの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本ゼオン株式会社

富士通株式会社

4. 代理人

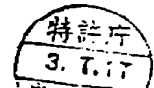
〒156 電話(03)3322-4850

住所 東京都世田谷区松原三丁目 2 7 番 2 7 号

氏名 (7644) 弁理士 松 永 圭 司

5. 補正命令の日付

自 発



6. 補正により増加する発明の数

な し

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

1. 明細書 第 1 1 頁 第 6 行目

「ポリイソブレンに対して、」

を次のように補正する。

「ポリイソブレン 1 0 0 重量部に対して、」

以上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.